

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-316225

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

|  |             |        |     |        |
|--|-------------|--------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>6</sup><br>C 0 8 F 8/42 | 識別記号<br>MHU | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--|-------------|--------|-----|--------|

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

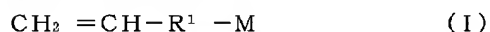
|          |                 |         |  |
|----------|-----------------|---------|--|
| (21)出願番号 | 特願平6-111228     | (71)出願人 | 000005968<br>三菱化学株式会社<br>東京都千代田区丸の内二丁目5番2号   |
| (22)出願日  | 平成6年(1994)5月25日 | (72)発明者 | 五十野 善信<br>新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術<br>科学大学内     |
|          |                 | (72)発明者 | 高野 敦志<br>新潟県長岡市上富岡町1603-1 長岡技術<br>科学大学内      |
|          |                 | (72)発明者 | 富田 雅之<br>三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株<br>式会社四日市総合研究所内 |
|          |                 | (74)代理人 | 弁理士 津国 肇 (外1名)                               |

(54)【発明の名称】 共重合体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 下記の成分(a)及び成分(b)を、S i - H結合を2個以上有するシラン又はS i - H結合を2個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを用いて結合させるブロック共重合体の製造方法。

(a) 下記的一般式(I)で示されるアニオン重合開始剤を用いて得られる分子鎖末端に不飽和結合を有する芳香族ビニル化合物ポリマー



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数3～20の炭化水素基を表し、M はアルカリ金属原子を表す)

(b) 分子鎖末端に不飽和結合を有するオレフィン系ポリマー

【効果】 得られるブロック共重合体は、それ自体優れた耐衝撃性と機械的強度を有する熱可塑性樹脂であり、かつポリオレフィン、ポリメチレン又はポリフェニレンエーテル等の優れた改質材又はそれらの相溶化剤である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の成分 (a) 及び成分 (b) を、S i-H 結合を 2 個以上有するシラン又は S i-H 結合を 2 個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを用いて結合させることを特徴とするブロック共重合体の製造方法。

(a) 下記的一般式 (I)



(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 3 ~ 20 の炭化水素基を表し、M はアルカリ金属原子を表す) で示されるアニオン重合開始剤を用いて得られる、分子鎖末端に不飽和結合を有する芳香族ビニル化合物ポリマー

(b) 分子鎖末端に不飽和結合を有するオレフィン系ポリマー

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、分子鎖末端に不飽和結合を有する芳香族ビニル化合物ポリマーと分子鎖末端に不飽和結合を有するオレフィン系ポリマーとを結合させるブロック共重合体の製造方法に関する。

【0002】これにより得られるブロック共重合体は、それ自体が優れた耐衝撃性を有する熱可塑性樹脂であるとともに、ポリオレフィン、ポリスチレン又はポリフェニレンエーテル等に対する優れた改質剤並びにポリフェニレンエーテルとポリオレフィン又はポリオレフィンとハイインパクトポリスチレンとの優れた相溶化剤でもある。

【0003】

【従来の技術】 $\alpha$ -オレフィン（本発明では、エチレンを包含するものとする）の単独重合体又はその共重合体は、廉価であることに加えて、優れた機械的強度、光沢、透明性、成形性、耐湿性及び耐薬品性を有しているので、単独で、又はポリマーブレンド成分として汎用されている。しかしながら、 $\alpha$ -オレフィン重合体は分子構造が非極性であるため他物質との親和性に乏しく、接着性、印刷性又はポリマーブレンドでの相溶性が著しく劣っている。

【0004】これを改善するために、 $\alpha$ -オレフィン重合体にラジカル重合可能な単量体をグラフト重合させて変性重合体を製造する方法が古くから数多く試みられてきた。

【0005】しかし、一般にラジカルグラフト重合法はグラフト率やグラフト効率が十分に高くなく、また多くの場合、有機若しくは無機過酸化物などのラジカル重合開始剤が使用されるので、グラフト重合されるべき幹ポリマーの分子切断や架橋反応が生じやすい等多数の問題を有している。

【0006】このような点を解決することを目的として種々の提案がなされている。例えば特開昭 57-98508 号及び特開平 2-269110 号各公報には、 $\alpha$ -

2

オレフィンと非共役ジエンモノマーとの共重合体の不飽和結合の反応性を利用して、幹ポリマーの分子切断や架橋を抑えて単量体のグラフト率を高めることが開示されている。

【0007】しかしながら、この不飽和共重合体は、共重合性が必ずしも高くない非共役ジエンモノマーであり、更にこの不飽和共重合体へのラジカルグラフト反応は、単量体のグラフト率、グラフト効率又は幹ポリマーの分子切断等の観点で実用上必ずしも完成されているとはいえない。

【0008】また、ラジカルグラフト重合法以外の方法として、カミンスキー型チーグラ-ナッタ触媒で得られるポリオレフィンの分子鎖末端二重結合へハロゲンが付加させ、それとリビングポリスチリルリチウムとのカップリング反応により  $\alpha$ -オレフィンとスチレンとのブロック共重合体を得る方法（特開昭 62-158709 号公報）が知られている。

【0009】しかし、この方法は製造された共重合体に未反応のハロゲンが残存するため、押出成形や射出成形のように溶融混練すると共重合体の着色や劣化が起りやすい。

【0010】更に、アニオン重合活性点とチーグラ-ナッタ型重合活性点とのいわゆる活性点変換法により、ポリオレフィンとポリスチレン又はポリブタジエンとのブロック共重合体を得る方法（特開昭 60-20918 号公報、Eur. Polym. J. 17,1175, 1981、Makromol. Chem. 181, 1815, 1980）も知られている。

【0011】しかし、これらの方法は活性点変換効率が低い（約 10%）ことによるブロック共重合効率の低下、また目的とする制御された分子量の共重合体を得ることが難しいことなどの種々の問題点を有している。

【0012】また分子鎖末端に不飽和結合を有する  $\alpha$ -オレフィン重合体とアニオン重合性モノマーとからブロック共重合体を得る方法（特開平 5-39331 号公報）も知られているが、アニオン重合可能な条件で、ポリオレフィンが重合溶媒に溶ける必要があり、使用できるポリオレフィンの分子量及び立体規則性が制限される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決し、分子切断又はゲル化の発生がなく、かつ高い共重合効率を有する共重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の成分 (a) 及び成分 (b) を、S i-H 結合を 2 個以上有するシラン又は S i-H 結合を 2 個以上有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンを用いて結合させることを特徴とするブロック共重合体の製造方法である。

【0015】(a) 下記的一般式 (I)

【0016】



【0017】(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数3～20の炭化水素基を表し、Mはアルカリ金属原子を表す)

【0018】で示されるアニオン重合開始剤を用いて得られる、分子鎖末端に不飽和結合を有する芳香族ビニル化合物ポリマー

【0019】(b) 分子鎖末端に不飽和結合を有するオレフィン系ポリマー

【0020】以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】<成分(a)>

(1) アニオン重合開始剤

本発明で使用するアニオン重合開始剤は、一般式(I)で示される化合物である。

【0022】



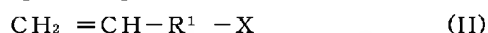
【0023】(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数3～20の炭化水素基を表し、Mはアルカリ金属原子を表す)

【0024】上式において、 $\text{R}^1$  の炭素数は好ましくは3～15、より好ましくは3～10である。

【0025】Mの具体例としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子が挙げられ、このうち好ましくはリチウム原子である。

【0026】上記アニオン重合開始剤(I)の合成方法は、特に限定されないが、通常下記一般式(II)で示される化合物とアルカリ金属とを反応させて得ることができる。

【0027】



【0028】(式中、 $\text{R}^1$  は炭素数3～20の炭化水素基を表し、Xはハロゲン原子を表す)

【0029】このアニオン重合開始剤(I)の具体例としては、4-ペンテニルリチウム、5-ヘチセニルリチウム、7-オクテニルリチウム、4-ペンテニルナトリウム、5-ヘキセニルナトリウム、4-ペンテニルカリウム、5-ヘキセニルカリウム等が挙げられるが、好ましいものは4-ペンテニルリチウムである。

【0030】(2) 芳香族ビニル化合物

芳香族ビニル化合物の具体例としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メトキシスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、ニトロスチレン、クロロメチルスチレン、シアノスチレン、t-ブチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、中でもスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、メチルスチレンが好ましい。これらは単独又は2種以上併用して用いることができる。

【0031】また、これら芳香族ビニル化合物と共重合可能なモノマーを50モル%を超えない範囲で共重合させ用いてもよい。これらのモノマーはランダム又はプロ

ック等、いずれの形態で共重合されていてもよい。これらの具体例としては、ブタジエン、イソプレン、メタクリル酸エステル、ヘキサメチルシクロトリシロキサン等である。

【0032】(3) 分子鎖末端に不飽和結合を有する芳香族ビニル化合物ポリマー(a)の製造

上記アニオン重合開始剤(I)を用いて芳香族ビニル化合物を重合させる条件は-100～200℃、好ましくは-90～150℃、より好ましくは-80～100℃の温度で常圧下、減圧下又は加圧下で行うことができる。

【0033】上記重合において使用することができる溶媒としては、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、デカヒドロナフタレン等の脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、o-, m-若しくはp-キシレン等の芳香族炭化水素；テラトヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル、ピリジン、ジグリム等の非プロトン性極性溶媒；などが使用できる。これらの溶媒は、単独でも、また混合物でもよい。

【0034】この分子鎖末端に不飽和結合を有する芳香族ビニル化合物ポリマー(a)の分子量は任意であるが、一般的にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下「GPC」という)測定による数平均分子量(以下「 $M_n$ 」という)で500～1,000,000、好ましくは500～500,000、より好ましくは1,000～100,000である。

【0035】&lt;成分(b)&gt;

(1)  $\alpha$ -オレフィン

本発明で使用する成分(b)の分子鎖末端に不飽和結合を有するオレフィン系ポリマーは、炭素数2～12、好ましくは2～8の $\alpha$ -オレフィンの単独重合体又はそれらを主成分とする共重合体である。これら $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、アリルシクロペンタン、アリルシクロヘキサン、アリルベンゼン、3-シクロヘキシル-1-ブテン、ビニルシクロプロパン、ビニルシクロヘキサン、2-ビニルビシクロ[2.2.1]-ヘプタンなどを挙げるることができる。これらのうち好ましい例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセンなどを挙げることができ、特にエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン又は4-メチル-1-ペンテンが好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは1種でもよく、2種類以上用いてもさ

5

しつかえない。2種以上の $\alpha$ -オレフィンをを用いる場合は、これらの $\alpha$ -オレフィンが不飽和重合体中にランダムに分布していてもよく、あるいはブロック的に分布していてもよい。

【0036】(2) 分子鎖末端に不飽和結合を有するオレフィン系ポリマー(b)の製造

本発明で使用する分子鎖末端に不飽和結合を有するオレフィン系ポリマー(b)は下記の2種の方法によって製造できる。

【0037】①チーグラー・ナッタ型触媒を用いて上記 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンとを共重合させる方法。この場合、使用する $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンの具体例としては、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、ジビニルベンゼン等が挙げられ、これらのジエンの\*



【0040】



【0041】ここで、Qは2つの共役五員環配位子を架橋する結合性基を表し、Sは共役五員環配位子とZ基を架橋する結合性基を表す。具体的には、

【0042】(イ) 低級アルキレン、あるいはその低級アルキル又はフェニル置換誘導体、好ましくはメチレン、エチレン、イソプロピレン、フェニルメチルメチレン、ジフェニルメチレン、シクロヘキシレン等

(ロ) シリレンないしオリゴシリレン、あるいはその低級アルキル又はフェニル置換誘導体、好ましくはシリレン、ジメチルシリレン、フェニルメチルシリレン、ジフェニルシリレン、ジシリレン、テトラメチルジシリレン等

(ハ) ゲルマニウム、リン、窒素、ホウ素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔具体的には $(CH_3)_2Ge$ 、 $(C_6H_5)_2Ge$ 、 $(CH_3)P$ 、 $(C_6H_5)P$ 、 $(C_4H_9)N$ 、 $(C_6H_5)N$ 、 $(CH_3)B$ 、 $(C_4H_9)B$ 、 $(C_6H_5)B$ 、 $(C_6H_5)Al$ 、 $(CH_3O)Al$ 等〕等である。これらの中で、好ましくはアルキレン基又はシリレン基である。aは0又は1である。

【0043】上記一般式において、 $[C_5 H_{5-a-b} (R^2)_b]$ 、 $[C_5 H_{5-a-c} (R^3)_c]$ 又は $[C_5 H_{5-a-d} (R^4)_d]$ で表される共役五員環配位子は、それぞれ別個に定義されているけれども、b、c及びd、並びに $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ の定義そのものは同じであるから(詳細後記)、この3つの共役五員環基は同一でも異なってもよいことはいうまでもない。

【0044】この共役五員環基の1つの具体例は、 $b=0$ ( $c=0$ 又は $d=0$ )のシクロペンタジエニル基(架橋基Q又はS以外の置換基のない)である。この共役五員環基が $b \neq 0$ ( $c \neq 0$ 又は $d \neq 0$ )であって置換基を有するものである場合、 $R^2$ ( $R^3$ 又は $R^4$ )の一つの具体例は、炭化水素基( $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ )であるが、この炭化水素基は1価の基としてシク

6

\*共重合量は特に制限はないが0.01~30モル%、好ましくは0.05~20モル%である。0.01モル%未満では成分(a)との結合反応時にブロック共重合体生成率が低くなり、30モル%を超えると $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエン共重合時にゲル化等が発生しやすい。これらの $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンは単独でも又は2種類以上を用いてもさしつかえない。

【0038】②下記成分(i)及び(ii)からなる触媒を用いて上記 $\alpha$ -オレフィンを重合させる方法。

(i) 成分(i)は共役五員環配位子を少なくとも1個有する周期律表IVB~VIB族遷移金属化合物である。具体的には、下記一般式(III)又は一般式(IV)で示される。

【0039】



(IV)

ロペンタジエニル基と結合していても、またこれが複数個存在するときに、その2個がそれぞれ他端で相互に結合して、当該シクロペンタジエニル基の一部と共に環、すなわちシクロペンタジエン環との縮合環、を形成していてもよい。後者の代表例は、 $R^2$ ( $R^3$ 又は $R^4$ )が当該シクロペンタジエニル基の二重結合を共有して縮合六員環を形成しているもの、すなわちこの共役五員環基がインデニル基又はフルオレニル基であるものである。すなわち、この共役五員環基の代表例は、置換若しくは非置換の、シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基である。

【0045】 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ、上記の $C_1 \sim C_{20}$ 、好ましくは $C_1 \sim C_{12}$ の炭化水素基の外に、ハロゲン原子〔例えば、フッ素、塩素、臭素〕、アルコキシ基〔例えば、 $C_1 \sim C_{12}$ のもの〕、ケイ素含有炭化水素基〔例えば、ケイ素原子を $-Si(R)(R')$ ( $R''$ )の形で含む炭素数1~24程度の基〕、リン含有炭化水素基〔例えば、リン原子を $-P(R)(R')$ の形で含む炭素数1~18程度の基〕、窒素含有炭化水素基〔例えば、窒素原子を $-N(R)(R')$ の形で含む炭素数1~18程度の基〕あるいはホウ素含有炭化水素基〔例えば、ホウ素原子を $-B(R)(R')$ の形で含む炭素数1~18程度の基〕である。b(c又はd)が2以上であって $R^2$ ( $R^3$ 又は $R^4$ )が複数個存在するときは、それらは同一でも異なってもよい。

【0046】b、c及びdは、aが0のときは $0 \leq b \leq 5$ 、 $0 \leq c \leq 5$ 、 $0 \leq d \leq 5$ を、aが1のときは $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ を満足する整数を表す。

【0047】Meは周期律表IVB~VIB族遷移金属、好ましくはチタン、ジルコニウム又はハフニウムである。特に好ましくはジルコニウムである。

【0048】Zは酸素( $-O-$ )、イオウ( $-S-$ )、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、

炭素数1~20、好ましくは1~12のチオアルコキシ基、炭素数1~40、好ましくは1~18のケイ素含有炭化水素基、炭素数1~40、好ましくは1~18の窒素含有炭化水素基、炭素数1~40、好ましくは1~18のリン含有炭化水素基である。a=1のときは、Z基の一部が結合性基であるS基と結合しているものである。

【0049】X及びYは、各々水素原子；ハロゲン原子；炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基；炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基；アミノ基；炭素数1~20、好ましくは1~12のリン含有炭化水素基（具体的には、例えばジフェニルホスフィン基）；あるいは炭素数1~20、好ましくは1~12のケイ素含有炭化水素基（具体的には、例えばトリメチルシリル基、ビス（トリメチルシリル）メチル基）である。XとYとは同一でも異なってもよい。これらのうちハロゲン原子、炭化水素基が好ましい。

【0050】Mcがジルコニウムである場合のこの遷移金属化合物の具体例は、下記のとおりである。

【0051】(イ) 架橋する結合基を有せず共役五員環配位子を2個有する遷移金属、例えば

【0052】ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

【0053】ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

【0054】ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、

【0055】ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジネオペンチル、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジハイドライド、（シクロペンタジエニル）（インデニル）ジルコニウムジクロリド、（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド等。

【0056】(ロ) アルキレン基で架橋した五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、例えば

【0057】メチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウム

ジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムモノハイドライドモノクロリド、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムモノメトキシドモノクロリド、

【0058】エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジエトキシド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジメチル、エチレンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（2-エチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、

【0059】エチレンビス（2, 4-ジメチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、エチレン（2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、エチレン（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）（2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、

【0060】イソプロピリデン（2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）（3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（2-メチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3'-tert-ブチル-5'-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムクロリドヒドリド、メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、

【0061】メチレン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、メチレン（シクロペンタジエニル）（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、メチレン（シクロペンタジエニル）（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、

【0062】イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（3-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン

(2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

【0063】エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル)

(3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド等。

【0064】(ハ) シリレン基架橋五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば

【0065】ジメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、

【0066】ジメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレン (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

【0067】フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、テトラメチルジシリレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジルコニウムジクロリド、

【0068】ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、

【0069】ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

【0070】ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、

【0071】ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*t*-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) ジルコニウムジクロリド等。

【0072】(ニ) ゲルマニウム、アルミニウム、ホウ素、リンあるいは窒素を含む炭化水素基で架橋された五員環配位子を有する遷移金属化合物、例えば

【0073】ジメチルゲルマニウムビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルマニウム (シク

ロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、メチルアルミニウムビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルアルミニウムビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルホスフィノビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、

【0074】エチルホラノビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルアミノビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルアミノ(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、等が例示される。

【0075】(ホ) 五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、例えば

【0076】ペンタメチルシクロペンタジエニルビス(フェニル) アミドジルコニウムジクロリド、インデニルビス(フェニル) アミドジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルビス(トリメチルシリル) アミドジルコニウムジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミドジルコニウムジクロリド、

【0077】ジメチルシリレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) -tert-ブチルアミドジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(インデニル) シクロヘキシルアミドジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル) デシルアミドジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(テトラヒドロインデニル) (トリメチルシリル) アミドジルコニウムジクロリド、ジメチルゲルマン(テトラメチルシクロペンタジエニル) (フェニル) アミドジルコニウムジクロリド、等が例示される。

【0078】(ヘ) また、上記(イ)～(ホ)の化合物の塩素を臭素、ヨウ素、ヒドリド、メチル、フェニル等に置きかえたものも使用可能である。

【0079】更に、本発明では、成分(i)として上記(イ)～(ヘ)に例示したジルコニウム化合物の中心金属をジルコニウムからチタン、ハフニウム、ニオブ、モリブデン又はタングステンに換えた化合物も用いることができる。

【0080】これらのうちで好ましいのは、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物又はチタニウム化合物である。より好ましいのはアルキレン基若しくはシリレン基で架橋したチタニウム化合物、ジルコニウム化合物又はハフニウム化合物である。

【0081】(ii) 成分(ii)は、(イ)アルミニウムオキシ化合物、(ロ)ルイス酸、又は(ハ)成分(i)と反応して成分(i)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物である。

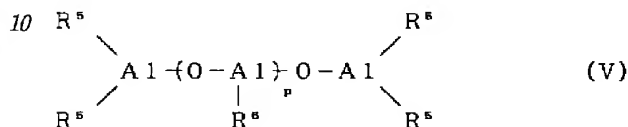
【0082】ルイス酸のあるものは、「成分(i)と反応して成分(i)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」として捉えることもできる。したがっ

て、「ルイス酸」及び「成分(i)と反応して成分(i)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物」の両者に属する化合物は、いずれか一方に属するものと解することとする。

【0083】アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には下記の一般式(V)、(VI)又は(VII)で示される化合物がある。

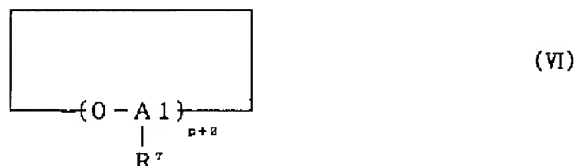
【0084】

【化1】



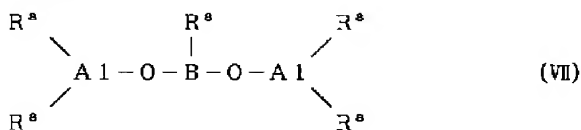
【0085】

【化2】



【0086】

【化3】



【0087】(式中、pは0～40、好ましくは2～30の整数であり、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は各々水素原子又は好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6の炭化水素基を表す)

【0088】一般式(V)及び(VI)の化合物は、アルモキシサンとも呼ばれる化合物であって、1種類のトリアルキルアルミニウム、又は2種類以上のトリアルキルアルミニウムと水との反応により得られる生成物である。具体的には、(イ)1種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルアルモキシサン、エチルアルモキシサン、プロピルアルモキシサン、ブチルアルモキシサン、イソブチルアルモキシサン、(ロ)2種類のトリアルキルアルミニウムと水から得られるメチルエチルアルモキシサン、メチルブチルアルモキシサン、メチルイソブチルアルモキシサン等が例示される。これらの中で、特に好ましいのはメチルアルモキシサ又はメチルイソブチルアルモキシサンである。

【0089】これらのアルモキシサンは、各群内及び各群間で複数種併用することも可能であり、また、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド等の他のアルキルアルミニウム化合物と併用することも可能

である。

【0090】これらのアルモキサンは公知の種々の方法で調製することができ、具体的には以下のような方法が例示される。

【0091】(イ) トリアルキルアルミニウムをトルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、(ロ) トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウムの水和物と反応させる方法、(ハ) トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含ませた水分とを反応させる方法、(ニ) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、ベンゼン、エーテル等の適当な有機溶剤を用いて直接水と反応させる方法、

【0092】(ホ) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩水和物、例えば硫酸銅、硫酸アルミニウム等の水和物と加熱反応させる方法、(ヘ) シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムで処理した後、トリメチルアルミニウムで追加処理する方法、(ト) メチルアルモキサン及びイソブチルアルモキサンを公知の方法で合成し、これら二成分を所定量混合し、加熱反応させる方法、(チ) ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素溶媒に硫酸銅5水塩などの結晶水を有する塩を入れ、 $-40 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 位の温度条件下トリメチルアルミニウムと反応させる方法。この場合、使用する水の量は、トリメチルアルミニウムに対してモル比で通常0.5～1.5である。このようにして得られたメチルアルモキサンは、線状又は環状の有機アルミニウムの重合体である。

【0093】一般式(VII)で示される化合物は、1種類のトリアルキルアルミニウム、又は2種類以上のトリアルキルアルミニウムと下記の一般式(VIII)

【0094】



【0095】で示されるアルキルボロン酸(式中、 $\text{R}^9$ は炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6のアルキ基を表す)とのモル比10:1～1:1の反応により得ることができる。具体的には、(イ) トリメチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1の反応物、(ロ) トリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の2:1の反応物、(ハ) トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとメチルボロン酸の1:1:1の反応物、

(ニ) トリメチルアルミニウムとエチルボロン酸の2:1の反応物、及び(ホ) トリエチルアルミニウムとブチルボロン酸の2:1の反応物等が例示される。これらの一般式(VII)の化合物は、複数種用いることも可能であり、また一般式(V)又は(VI)で示されるアルモキサンや、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド等の他のアルキルアルミニウム化合物と併用

することも可能である。

【0096】また、成分(i)と反応して成分(i)をカチオンに変換することが可能なイオン性化合物としては、一般式(IX)で示されるものがある。

【0097】



【0098】ここで、Kはイオン性のカチオン成分であって、例えばカルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アルモニウムカチオン、オキシニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスフォニウムカチオン等が挙げられる。また、それ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオン等も挙げられる。これらのカチオンの具体例としては、(イ) トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエンニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキシニウム、トリエチルオキシニウム、ビリリウム、及び銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等がある。

【0099】上記の一般式(IX)におけるZはイオン性のアニオン成分であり、成分(i)が変換されたカチオン種に対して対アニオンとなる成分(一般には非配位の)であって、例えば、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオンなどが挙げられる。具体的には、(イ) テトラフェニルホウ素、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(3,5-ジ(t-ブチル)フェニル)ホウ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、(ロ) テトラフェニルアルミニウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)アルミニウム、テトラキス〔3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル〕アルミニウム、テトラキス〔3,5-ジ(t-ブチル)フェニル〕アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)アルミニウム、(ハ) テトラフェニルガリウム、テトラキス(3,4,5-トリフルオロフェニル)ガリウム、テトラキス〔3,5-ジ(トリフルオロメチル)フェニル〕ガリウム、テトラキス〔3,5-ジ(t-ブチル)フェニル〕ガリウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ガリウム、(ニ) テトラフェニルリン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)リン、(ホ) テトラフェニルヒ素、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ヒ素、(ヘ) テトラフェニルアンチモ



ン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）アンチモン、（ト）デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレート等が例示される。

【0100】また、ルイス酸、特に成分（i）をカチオンに変換可能なルイス酸、としては、種々の有機ホウ素化合物、金属ハロゲン化合物、又は固体酸等が例示される。具体的には、（イ）トリフェニルホウ素、トリス（3，5-ジフルオロフェニル）ホウ素、トリス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素等の有機ホウ素化合物；（ロ）塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、塩化臭素マグネシウム、塩化ヨウ化マグネシウム、臭化ヨウ化マグネシウム、塩化マグネシウムヒドリド、塩化マグネシウムヒドロキシド、臭化マグネシウムヒドロキシド、塩化マグネシウムアルコキシド、臭化マグネシウムアルコキシド等の金属ハロゲン化合物；又は（ハ）シリカーアルミナ、アルミナ等の固体酸等が挙げられる。

【0101】これらのイオン性化合物やルイス酸は、成分（ii）として単独で用いることもできるし、一般式（V）、（VI）又は（VII）のアルミニウムオキシ化合物と併用することができる。また、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムモノハライド、モノアルキルアルミニウムジハライド及びアルキルアルミニウムセスキハライド、並びにこれらのアルキル基の一部がフェノキシ基と替ったもの、これらの具体例としてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジメチルアルミニウムクロリド等の有機アルミニウム化合物と併用することも可能である。

【0102】（iii）本発明の好ましい触媒は、上記の成分（i）及び成分（ii）を、重合槽内で又は重合槽外で、重合させるべきモノマーの存在下若しくは非存在下に接触させることにより得ることができる。

【0103】本発明で使用する成分（i）及び成分（ii）の使用量は任意である。例えば溶媒重合の場合、成分（i）の使用量は遷移金属原子として $10^{-7} \sim 10^2$ ミリモル／リットル、 $10^{-4} \sim 1$ ミリモル／リットルの範囲内がより好ましい。アルミニウムオキシ化合物の場合、Al／遷移金属のモル比は通常10～100，000，100～20，000が好ましく、100～10，000の範囲がより好ましい。一方、成分（ii）としてイオン性化合物又はルイス酸を用いた場合は、対遷移金属のモル比で0.1～1，000，好ましくは0.5～100，より好ましくは1～50の範囲で利用される。

【0104】本発明の触媒は、成分（i）及び（ii）以外に、他の成分を含み得るものであることは前記したとおりであるが、成分（i）及び（ii）に加えることが可能な第三成分（任意成分）としては、例えば $H_2O$ 、メ

タノール、エタノール、ブタノール等の活性水素含有化合物；エーテル、エステル、アミン等の電子供与性化合物；ホウ酸フェニル、ジメチルメトキシアルミニウム、亜リン酸フェニル、テトラエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のアルコキシ含有化合物等が挙げられる。

【0105】＜ブロック共重合体の製造＞本発明におけるブロック共重合体の製造方法は、成分（a）及び成分（b）をヒドロシリル化により結合させることであり、ヒドロシリル化に使用するシラン又はポリオルガノハイドロジェンシロキサンとしては、Si-H結合を1分子中に2個以上有すればよい。

【0106】このようなシラン又はポリオルガノハイドロジェンシロキサンの具体例としては、ジエチルシラン、フェニルシラン、メチルフェニルシラン、ポリメチルハイドロジェンシロキサン、ポリフェニルハイドロジェンシロキサン等が挙げられる。

【0107】反応条件は $-100 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で、常圧下、減圧下、又は加圧下で反応させることができる。

【0108】反応溶媒としては、例えば脂肪族炭化水素溶媒、脂環式炭化水素溶媒、芳香族炭化水素溶媒、非プロトン性極性溶媒等が使用できるが、成分（a）及び（b）を反応温度とともに溶解し得るものが好ましい。

【0109】また、必要により反応を促進するための触媒を使用してもよい。触媒としては、Pt、Rh、Pd、Ni等の遷移金属化合物が通常用いられる。これらの具体例としては塩化白金酸（ $H_2PtCl_6$ ）等が挙げられる。

【0110】反応時間は各種反応条件により任意に設定できる。

【0111】本発明で得られるブロック共重合体を通常の用途の供するときは、同共重合体中には未反応の成分（a）及び成分（b）を含んでいてもよい。

【0112】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0113】参考例1：4-ペンテニルリチウムの製造  
高真空下、ブレイクシール法を用いて以下の製造を行った。すなわち、金属リチウム5g及び5-プロモ-1-ペンテン6gをn-ヘプタン120mlに加えて、室温で3日間反応させた。次に、該反応液にジエチルエーテル40mlを加え、 $0^\circ\text{C}$ で24時間攪拌後ろ過し、そのろ液の溶媒を留去した。 $^1\text{H-NMR}$ 分析により、ビニル基及びメチルアニオン由来のピークが観察され、4-ペンテニルリチウムが得られたことが確認された。収率は70%であった。

【0114】参考例2：末端に不飽和結合を有するポリスチレンの合成

参考例1と同様高真空下、ブレイクシール法を用いて行

った。すなわち、参考例1で得た4-ペンテニルリチウム0.08gをn-ヘプタン9.3mlで希釈し、これをスチレン6.2gとベンゼン200mlを混合した溶液に攪拌下に滴下し、室温で2時間重合させた後、メタノール2mlを加えて重合を停止させた。この反応液をメタノール1L中へ注ぎ、沈殿したポリマーをろ別乾燥した。得られたポリマー（以下「樹脂A」という）は6.2gであり、GPC測定の結果、Mnは6,270、重量平均分子量（以下「Mw」という）は8,080であった。<sup>1</sup>H-NMR分析により、樹脂Aのポリスチレン主鎖に由来するピーク強度と末端ビニル基に由来するピーク強度の比から、ポリマーの片末端すべてにビニル基が導入されていることが確認された。

【0115】参考例3：末端に不飽和結合を有するポリスチレンの合成

参考例2において4-ペンテニルリチウムの量を0.04g、スチレンの量を7.0gに換えた以外、参考例2と同様に行った。得られたポリマー（以下「樹脂B」という）は6.9gであり、GPCの測定の結果、Mnは14,400、Mwは15,600であった。樹脂Bの末端にもすべてビニル基が導入されていることが<sup>1</sup>H-NMRの分析からわかった。

【0116】参考例4：末端に不飽和結合を有するポリプロピレンの合成

(1) エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドの製造

十分に窒素置換した300mlガラス製フラスコに、ビス（インデニル）エタン5.16g及びテトラヒドロフラン150mlを装入し、-78℃まで冷却した。これにブチルリチウム（Aldrich社製）25ml（濃度1.6モル/リットル）を1時間かけ滴下し、還流温度まで徐々に昇温し、その後2時間還流させた。

【0117】一方、十分に窒素置換した200mlガラス製フラスコにテトラヒドロフランを100ml装入後、-78℃まで冷却し、それに四塩化ジルコニウム4.7gを加え、室温まで徐々に昇温した。この四塩化ジルコニウム溶液を、上記ビス（インデニル）ジルコニウムのリチウム塩溶液中に、0℃にて一括添加し、その後、還流温度まで昇温し16時間還流温度にて反応を続けた。生成した黄色固体をろ別し、メタノールで洗浄し、減圧下で乾燥した。1.9gのエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドが得られた。

【0118】(2) メチルアルモキシサンの製造

トリメチルアルミニウム48.2gを含むトルエン溶液565mlに、攪拌下、硫酸銅5水塩50gを0℃で、5gづつ5分間隔で投入した。終了後、溶液をゆっくりと25℃に昇温し、25℃で2時間反応させ、更に35℃に昇温して2日間反応させた。残存する硫酸銅の固体を分離し、アルモキシサンのトルエン溶液を得た。メチルアルモキシサンの濃度は27.3mg/ml(2.7w/v%)であ

った。

【0119】(3) 重合

攪拌機及び温度制御装置を備えた内容積1.0Lのステンレス鋼製オートクレーブに、十分に脱水及び脱酸素したトルエン400ml、メチルアルモキシサン580mg及びエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド0.418mg(0.001mmol)を導入し、プロピレン圧力7kg/cm<sup>2</sup>G、40℃で4時間重合させた。重合終了後、重合溶液を3Lのメタノール中に抜き出し、重合体をろ別し乾燥させたところ、180gの樹脂（以下「樹脂C」という）が回収された。GPC測定の結果、このものはMn18,700、分子量分布(Mw/Mn)1.99であった。

【0120】<sup>13</sup>C-NMR（日本電子社製、商品名：J EOL、FX-200）分析の結果トリアドの[m]分率は0.888であり、片側末端は全てビニリデン結合であった(1,000炭素原子当り0.79個)。

【0121】参考例5：末端に不飽和基を有するポリプロピレンの合成

参考例4において重合温度を20℃に換えた以外は、参考例4と同様に行い、43gの樹脂（以下「樹脂D」という）を得た。このもののMnは32,500、Mw/Mnは1.93であった。

【0122】参考例6：プロピレンと1,9-デカジエンの共重合体の合成

(1) 固体触媒成分(i)の製造

十分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン200mlを導入し、次いでMgCl<sub>2</sub>を0.4モル、Ti(O-nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20cSのもの)48mlを導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

【0123】次いで十分に窒素置換したフラスコに上記と同様に精製したn-ヘプタン50mlを導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.24モル導入した。ついでn-ヘプタン25mlにSiCl<sub>4</sub>0.4モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25mlにフタル酸クロライド0.024モルを混合して、70℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1時間反応させた。

【0124】反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでSiCl<sub>4</sub>20mlを導入して80℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで十分に洗浄した。この成分のチタン含量は、1.21重量%であった。

【0125】十分に窒素置換したフラスコに十分に精製したn-ヘプタンを50ml導入し、次いで上記で得た成分を5g導入し、次いで(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CSi(CH<sub>3</sub>)(O

$\text{CH}_3)_2$ 〔成分(ii)〕を1.6ml導入し、次いで $\text{TiCl}_4$  0.52ml、更にトリエチルアルミニウム3.0gをそれぞれ導入し、30℃で2時間接触させた。接触終了後、 $n$ -ヘプタンで充分洗浄して、固体成分(i)とした。固体成分(i)中のチタン含量は、3.64重量%であった。

【0126】充分に窒素置換した内容積1.5Lの攪拌式オートクレープに、脱水及び脱酸素した $n$ -ヘプタン400mlを導入し、系内を15℃に冷却した後、成分(ii)として $n$ -ブチルリチウム0.4g及び上記固体成分(i)4gを導入し、プロピレンを8g/hrで0.5時間フィードして予備重合を行なった。プロピレンフィード終了後、10分間残圧重合を行った。終了後、 $n$ -ヘプタンで2回洗浄して、目的の重合用触媒成分を得た。この重合用触媒成分4g上には、ポリマーが3.72gあり、重合用固体触媒成分(i)が7.72g得られた。

【0127】(2)共重合体の製造  
内容量10Lのオートクレープをプロピレンで置換した後、 $n$ -ヘプタン2.5Lを仕込み、トリエチルアルミニウム2.5g及び上記固体触媒成分(i)0.4gをプロピレン雰囲気下に導入した。

【0128】次いで攪拌しながらプロピレンを圧入し、65℃、0.5kg/cm<sup>2</sup>Gに10分間保持した。その後、1,9-デカジエンの装入を開始し、同時にプロピレンで2.0kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧保持した。1,9-デカジエンは350ml/hrで2時間装入した。なお、固体触媒成分(i)を導入する直前から重合終了時まで、オートクレープ気相部の水素濃度を4.0体積%に保持した。5時間後 $n$ -ブタノールで触媒を不活性化した後、触媒残渣を水で抽出し遠心分離により共重合体を回収し、乾燥した。

【0129】得られた共重合体(以下「樹脂E」という)パウダーは、2.1kgであり、かさ密度は0.51g/ccであった。GPC測定の結果Mnは56,000、Mwは350,000であった。また<sup>1</sup>H-NMRによる分析により、共重合された1,9-デカジエンの含有量は0.33モル%であった。

【0130】実施例1  
充分に窒素置換した200mlフラスコに、樹脂C 1.3g、樹脂A 1.3g、充分に脱水及び脱酸素したキシレン40ml、ポリメチルヒドロジェンシロキサン(信越化学工業社製、商品名:KF99)0.025g及び白金/ジビニルテトラメチルジシロキサン(信越化学工業社製、商品名:PL50T)0.014gを入れ、窒素雰囲気下、160℃で144時間反応させた。

【0131】その後、反応溶液をメタノール500mlへ注ぎ、沈殿したブロック共重合体をろ別・乾燥し、2.5gを得た。

【0132】このブロック共重合体2gをキシレン10

0mlに加熱溶解した後、メチルエチルケトン500mlへ加え沈殿したブロック共重合体をろ別・乾燥した。回収されたブロック共重合体は1.9gであり、赤外線分光分析法により、そのスチレン含量は49.0重量%であった。GPC測定の結果、このものはMn25,000、Mw51,000であった。

【0133】実施例2

実施例1において、樹脂C 0.65g、樹脂A 1.95gに換えた以外、同例と同様に行い、ブロック共重合体2.4gを得た。

【0134】実施例1と同様に精製処理及び分析を行なった結果、回収されたブロック共重合体は1.8gであり、スチレン含量は60重量%であった。またMn29,000、Mw66,000であった。

【0135】実施例3

実施例1において、樹脂Cを樹脂Dに、また、樹脂Aを樹脂Bに換えた以外、同例と同様に行いブロック共重合体2.5gを回収した。

【0136】実施例1と同様に精製処理及び分析を行った結果、回収されたブロック共重合体は1.5gであり、スチレン含量は31.1重量%であった。またMn53,600、Mw108,000であった。

【0137】実施例4

実施例1において、樹脂Cを樹脂Eに換えた以外、同例と同様に行いブロック共重合体2.5gを回収した。

【0138】実施例1と同様に精製処理及び分析を行った結果、回収されたブロック共重合体は1.7gであり、スチレン含量は38.8重量%であった。またMn63,000、Mw360,000であった。

【0139】比較例1

充分に窒素置換した丸底フラスコ内に、樹脂C5gと四塩化炭素200mlを入れ、70℃に昇温し、同温度で30分間攪拌した後、攪拌下に室温まで冷却した。そこへ臭素0.18gを加え、1時間反応させた後、60℃に昇温して30分間更に反応させた。

【0140】次いで、フラスコ内に内容物をメタノール2L中に加えて1時間攪拌し、吸引ろ過して固体生成物をろ別した。更に固体生成物をメタノールに加えてろ過する操作を4回繰返した後、固体生成物を乾燥して4.98gの臭素化重合体を得た。イオンクロマトグラフィーにて臭素含量を測定した結果3.3重量%であった。

【0141】フラスコ内に、スチレン6.7g、キシレン115mlを加え、そこへ $n$ -ブチルリチウム49mgを加え、リビングポリスチリルアニオンを合成した。

【0142】別のフラスコ内へ上記臭素化重合体1.0gを入れ、キシレン120mlを加え、50℃で攪拌した。そこへ前記リビングポリスチリルアニオンを加え、50℃で144時間攪拌して反応させた。

【0143】ついで大過剰のメタノール中へこれを注ぎ込み沈殿させ、固体生成物を回収し乾燥した。この固体

生成物を 1, 4-ジオキサンに 2 時間還留溶解させてから一夜 20℃に放置した後、不溶部をろ別回収して乾燥した。

【0144】得られたポリマーは 1.01g であり、赤外線吸収スペクトルよりポリスチレンの含量を求めたところ、6.5 重量%であった。また、イオンクロマトグラフィーにて臭素含量を測定した結果、1.5 重量%であった。

#### 【0145】応用例 1 及び 2

実施例 1 で得たブロック共重合体、ポリプロピレン（三菱油化社製；商品名“MA8”）及びポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）（日本ポリエーテル社製、30℃におけるクロロホルム中で測定した固有粘度：0.4dl/g）を応用例 1 として表 1 に示す組成で、内容積 60ml のプラストミル（東洋精機製作所社製）を用い 230℃で 5 分間、回転数 180rpm で溶融\*

表 1

|               |                                    | 応 用 例  |        |
|---------------|------------------------------------|--------|--------|
|               |                                    | 1      | 2 (比較) |
| 配合組成<br>(重量部) | ポリプロピレン (MA8)                      | 50     | 50     |
|               | ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)      | 50     | 50     |
|               | ブロック共重合体 (実施例 1)                   | 20     | 0      |
| 評価結果          | アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm <sup>2</sup> ) | 6.8    | 2.1    |
|               | 曲 げ 弾 性 率 (kg/cm <sup>2</sup> )    | 13,000 | 13,000 |

#### 【0149】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、それ自体が優れた耐衝撃性を有し、かつ優れた機械的強度を有する熱可塑性樹脂が得られるとともに、ポリオレフィン、ポ

\*混練した。得られた樹脂組成物を、下記によって物性を評価し、結果を表 1 に示した。ブロック共重合体を使用しなかった場合を応用例 2（比較）として、同様に表 1 に示した。

#### 【0146】(1) 曲げ弾性率

幅 25mm、長さ 80mm の試験片を切削加工し、JIS K 7203 に準拠してインストロン試験機を用いて測定した。

#### 【0147】(2) アイゾット衝撃強度

長さ 31.5mm、幅 6.2mm、厚さ 3.2mm の試験片を射出成形し、アイゾット衝撃試験機（カスタム・サイエンスティフィック社製ミニマックス CS-138TI 型）を用いて、ノッチ有りアイゾット衝撃強度を測定した。

#### 【0148】

#### 【表 1】

リスチレン又はポリフェニレンエーテル等に対する優れた改質材並びにポリフェニレンエーテルとポリオレフィン又はポリオレフィンとハイインパクトポリスチレンとの優れた相溶化剤が得られる。